

# 環境測定分析における留意点 及び精度管理について

(平成28年度ブロック会議資料)

# はじめに

○分析結果に影響する要因(分析条件等)、分析実施上の問題点等について、下記の結果等のうち、主なものを紹介しています。

1. 要因別の解析結果 (外れ値等を棄却後の分析結果が対象)
2. 外れ値等の原因 (外れ値等が対象)
3. 代表的な分析実施上の留意点等

○試料・項目順に

- I. 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料)(イオン分析)
- II. 模擬大気試料2(捕集管吸着物試料)(アルデヒド類分析)
- III. 底質試料(フタル酸エステル類分析)

となっています。

# 目次

- I. 模擬大気試料1 (PM2.5抽出液試料)  
(イオン分析)
- II. 模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料)  
(アルデヒド類分析)
- III. 底質試料  
(フタル酸エステル類分析)

# I. 模擬大気試料1

(PM2.5抽出液試料)(イオン分析)

## 1. アニオン

(塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン)

## 2. 1 カチオン

(カリウムイオン、ナトリウムイオン)

## 2. 2 カチオン

(アンモニウムイオン)

## 2. 3 カチオン

(マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

# 1. アニオン

(塩化物イオン、硝酸イオン、  
硫酸イオン)

## 分析方法別回答数(アニオン:塩化物イオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. イソクロマトグラフ法	299	0	1	3	5	3(1)	12
2. イオン電極法	0	-	-	-	-	-	-
3. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	299	0	1	3	5	3(1)	12

(注)室内精度 (室内変動) の( )内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

## 分析方法別回答数(アニオン:硝酸イオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	
				小さな値	大きな値		
1. イオンクロマトグラフ法	296	0	0	13	8	5(3)	26
2. 還元蒸留-							
インドフェノール青吸光光度法	0	-	-	-	-	-	-
3. 銅・カドミウム還元-							
ナフチルエチレンジアミン吸光光度法	3	0	0	2	0	0	2
4. ブルシン吸光光度法	0	-	-	-	-	-	-
5. 流れ分析法	6	0	0	0	0	0	0
6. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	305	0	0	15	8	5(3)	28

(注)室内精度 (室内変動) の ( )内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

## 分析方法別回答数(アニオン:硫酸イオン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. イオンクロマトグラフ法	296	0	0	6	1	3	10
2. 硫酸バリウム吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
3. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	297	0	0	6	1	3	10

## 外れ値の原因(アニオン)

### 分析方法

#### ○イオンクロマトグラフ法

- ・イオンクロマトグラフ装置の調整不足
- ・不適切な検量線(標準液の調製や濃度の間違い、不適切な濃度範囲など)
- ・希釈や汚染による影響

#### ○銅・カドミウム還元NEDA吸光光度法(硝酸イオン)

- ・実験器具等の汚染

### その他

- ・硝酸イオンについては、硝酸性窒素の値として報告
- ・他の成分と取り違えて報告

# 試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析(アニオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：塩化物イオン

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
イオンクロマトグラフ法				
1. 0.25未満	143	0.703	0.0468	6.7
2. 0.25以上0.50未満	117	0.713	0.0315	4.4
3. 0.50以上0.75未満	10	0.714	0.0342	4.8
4. 0.75以上1.0 未満	8	0.725	0.0170	2.3
5. 1.0 以上1.25未満	0	-	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	1	0.686	-	-

(注1) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる  
(危険率5%)

精度：イオンクロマトグラフ法1と2

標準液の最高濃度は1 mg/L程度が最も多かった(117回答) 検量線の間隔にも要注意

# 試料と標準液の最高濃度の指示値の比 に関する解析(アニオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)  
例：硫酸イオン

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
イオンクロマトグラフ法				
1. 0.25未満	42	7.81	0.354	4.5
2. 0.25以上0.50未満	47	7.93	0.306	3.9
3. 0.50以上0.75未満	181	7.97	0.207	2.6
4. 0.75以上1.0 未満	6	8.06	0.149	1.8
5. 1.0 以上1.25未満	2	7.89	-	-
6. 1.25以上1.5 未満	0	-	-	-
7. 1.5 以上	3	8.15	0.100	1.2

(注1) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは以下の水準間に認められる (危険率5%)

平均値：イオンクロマトグラフ法の1と3

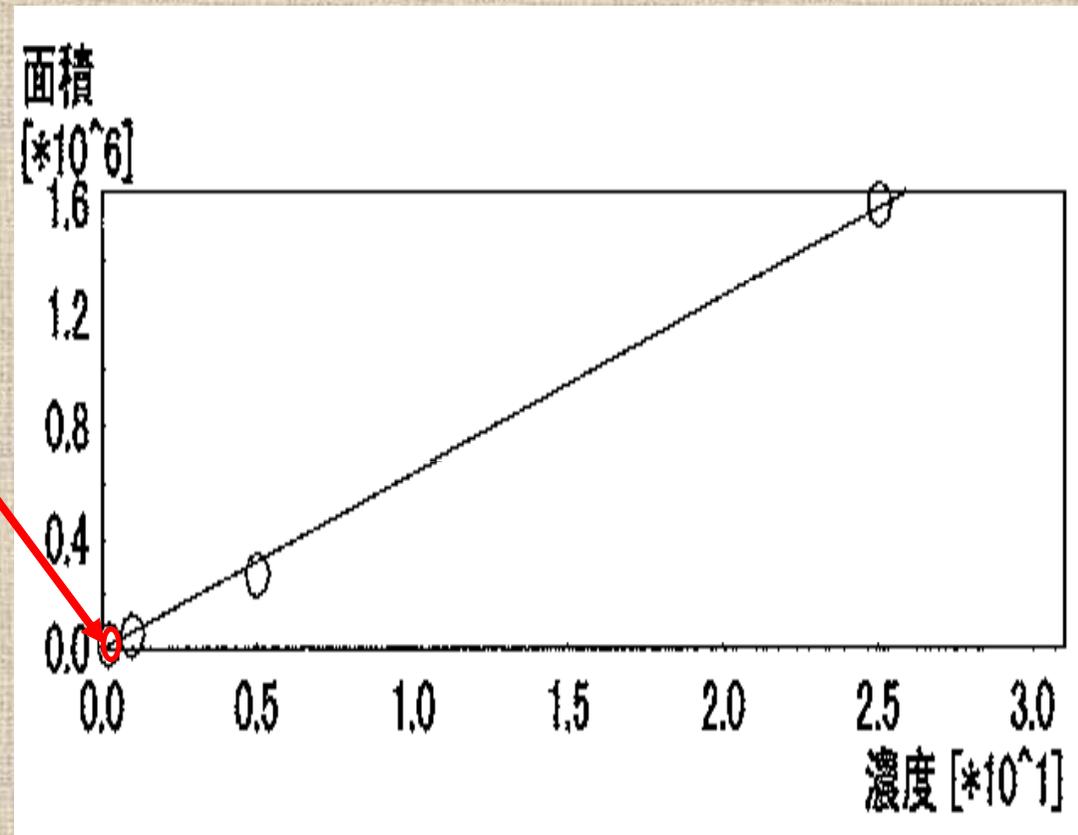
精度：イオンクロマトグラフ法の1と3、2と3

標準液の最高濃度は10 mg/L程度が最も多かった(162回答) 検量線の間隔にも要注意

## 検量線の例

適切でない例  
(例:塩化物イオン)

今回の塩化物  
イオンの濃度



検量線の最高濃度が25 mg/Lと非常に大きいところで行っており、特に最高濃度の指示値が大きい方に振れているため、外れ値となっている。  
適切な濃度範囲で検量線を作成することが必要。

## 代表的な分析実施上の留意点等(アニオン)

### アニオン分析について

#### ○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)
- ・検量線幅を極力小さくする

#### ○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用

#### ○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

#### ○低濃度成分については、注入量を増やす

#### ○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

### 精度管理上の留意点

- 既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。

## 2. 1 カチオン

(カリウムイオン、ナトリウムイオン)

## 分析方法別回答数(カリウムイオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. ｲﾝｸﾞﾓﾄｸﾞﾗﾌ法	154	0	0	3	1	2	6
2. フﾚｰﾑ原子吸光法	48	0	0	1	3	0	4
3. フﾚｰﾑ光度法	5	0	1	0	1	0	2
4. その他 ICP発光分光分析法	7	0	0	0	0	0	0
5. ICP質量分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	215	0	1	4	5	2	12

## 分析方法別回答数(ナトリウムイオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. ｲﾝｸﾞﾙｰﾌﾞ法	155	0	0	5	3	1(2)	9
2. フﾚｰﾑ原子吸光法	49	0	0	2	2	0	4
3. フﾚｰﾑ光度法	6	0	0	0	2	0	2
4. その他 ICP発光分光分析法	6	0	0	0	0	0	0
5. ICP質量分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	217	0	0	7	7	1(2)	15

(注)室内精度 (室内変動) の ( )内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

## 外れ値の原因 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

- ・装置状態不良
- ・相関係数が低い検量線などの検量線の不良
- ・定量下限濃度以下での定量などの検量線の不適
- ・試料溶液の汚染

など

# 分析方法に関する解析 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：カリウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	148	0.510	0.0354	6.9
2. フレーム原子吸光法	44	0.519	0.0521	10.0
3. フレーム光度法	3	0.515	0.0479	9.3
4. その他 ICP発光分光分析法	7	0.491	0.0383	7.8
5. ICP質量分析法	1	0.498	—	—

(注) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

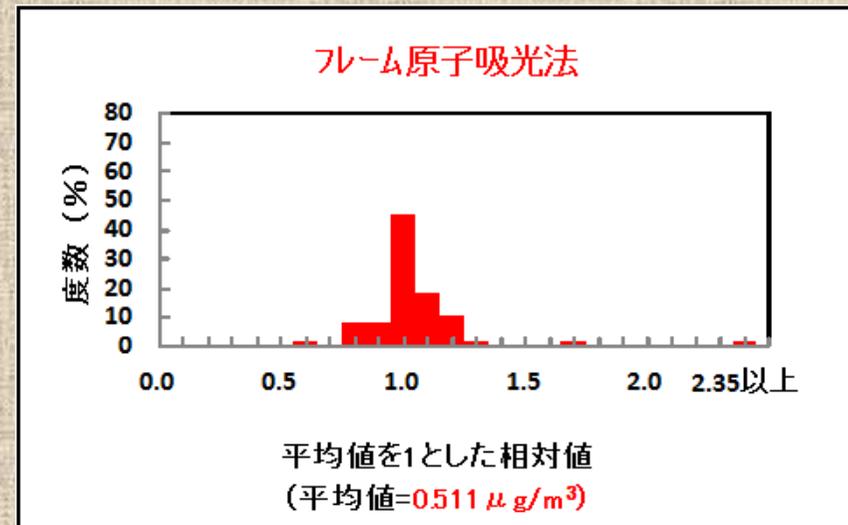
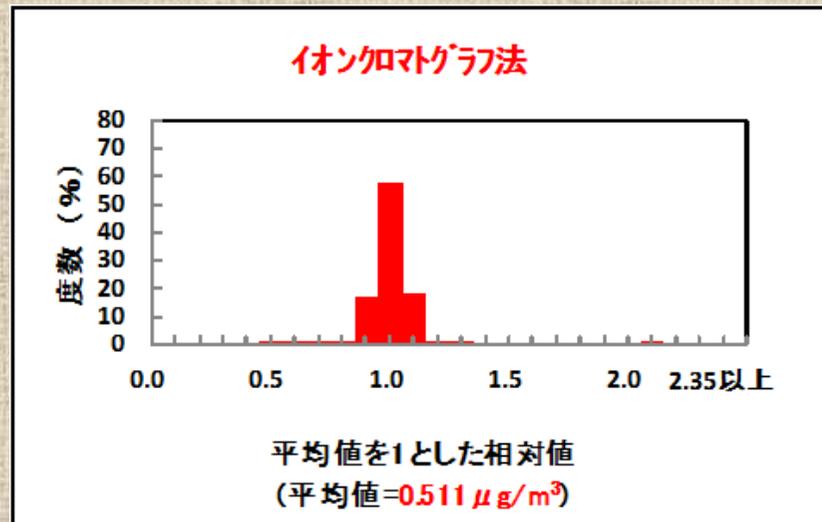
(危険率5%)

精度：1と2

1.イオンクロマトグラフ法と2.フレーム原子吸光法では、平均値は違いがみられない  
しかし、室間精度はイオンクロマトグラフ法の方がよい

# 分析方法に関する解析 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)  
○分析方法(カリウムイオン)



## 代表的な分析実施上の留意点等 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

カリウムイオン、ナトリウムイオンの分析について

○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)

○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用
- ・ガラス器具を使用しない、酸洗浄して用いる。

○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

精度管理上の留意点

- 既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。

## 2. 2 カチオン (アンモニウムイオン)

## 分析方法別回答数(アンモニウムイオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. イソプロパノール法	165	0	0	4	5	2(1)	11
2. イソプロパノール青吸光光度法	47	1	0	4	3	1	9
3. イソ電極法	0	-	-	-	-	-	-
4. 流れ分析法	19	0	0	2	0	0(1)	2
5. その他	0	-	-	-	-	-	-
合計	231	1	0	10	8	3(2)	22

(注)室内精度 (室内変動) の( )内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

## 外れ値の原因 (アンモニウムイオン)

- ・不適切な検量線
- ・計算ミスや報告のミス

など

# 分析方法に関する解析 (アンモニウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：アンモニウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	154	2.89	0.116	4.0
2. インドフェノール青吸光光度法	38	2.94	0.119	4.1
3. イオン電極法	0	-	-	-
4. 流れ分析法	17	2.86	0.129	4.5
5. その他	0	-	-	-

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

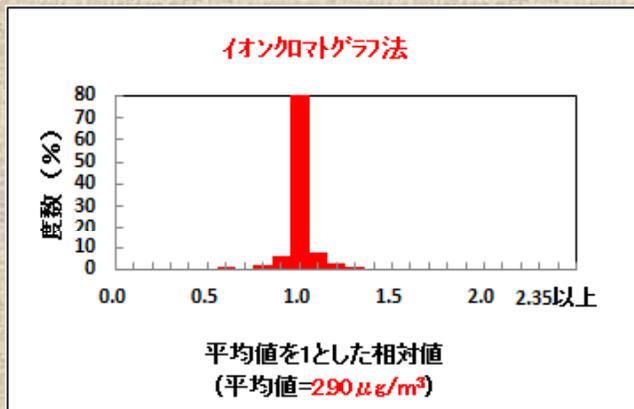
平均値：1と2

1.イオンクロマトグラフ法と2.インドフェノール青吸光光度法では、室間精度は違いがみられない

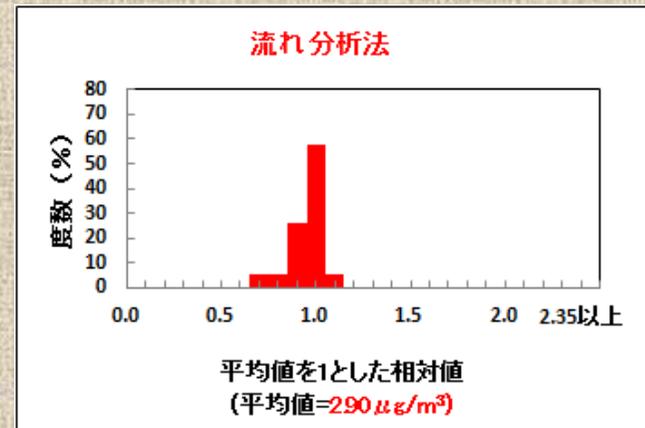
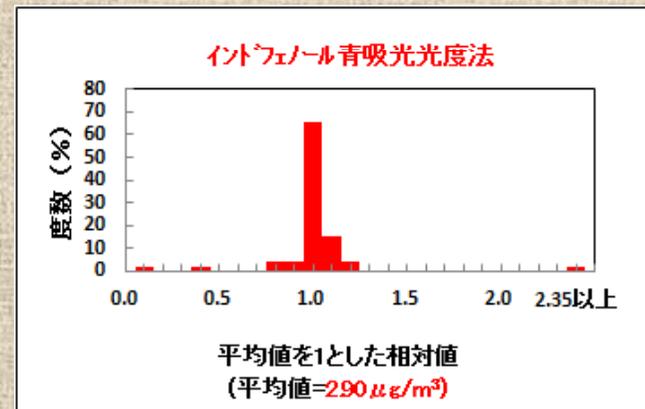
しかし、平均値はイオンクロマトグラフ法の方が低い

# 分析方法に関する解析 (アンモニウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)  
○分析方法(アンモニウムイオン)



イオンクロマトグラフ法の0.95~1.05の級の度数は80.6%である。



# 代表的な分析実施上の留意点等 (アンモニウムイオン)

## アンモニウムイオンの分析について

### ○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)

### ○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用
- ・ガラス器具を使用しない、酸洗浄して用いる。

### ○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

### ○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

## 精度管理上の留意点

- 既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。

## 2.3 カチオン

(マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

## 分析方法別回答数(マグネシウムイオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. インドマトグラフ法	131	0	4	10	17	4(5)	35
2. フレーム原子吸光法	25	0	0	1	0	2	3
3. ICP発光分光分析法	64	0	0	2	0	0	2
4. その他 ICP質量分析法	3	0	0	0	0	0	0
合計	223	0	4	13	17	6(5)	40

(注)室内精度 (室内変動) の ( )内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

## 分析方法別回答数(カルシウムイオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					計
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度	
				小さな値	大きな値	大きな値	
1. インドクタ法	133	0	3	5	8	5(2)	21
2. フレーム原子吸光法	23	0	2	2	4	0	8
3. ICP発光分光分析法	65	0	0	1	1	1(1)	3
4. その他 ICP質量分析法	2	0	0	0	0	0	0
合計	223	0	5	8	13	6(3)	32

(注)室内精度 (室内変動) の( )内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

## 外れ値の原因 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

- ・不適切な検量線
- ・装置の感度不足
- ・計算ミス

など

# 分析方法に関する解析 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：マグネシウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	96	0.0848	0.00623	7.3
2. フレーム原子吸光法	22	0.0849	0.00662	8.0
3. ICP発光分光分析法	62	0.0870	0.00446	5.1
4. その他 ICP質量分析法	3	0.0860	0.00211	2.5

(注) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

(危険率5%)

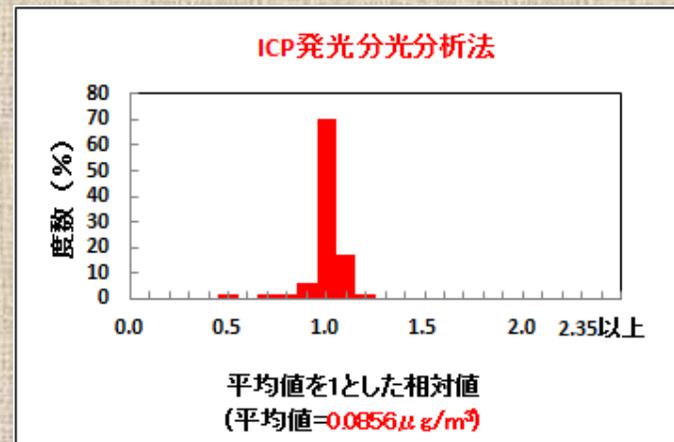
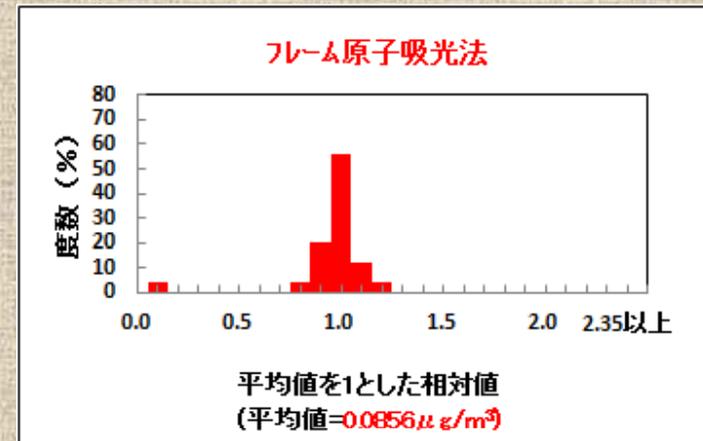
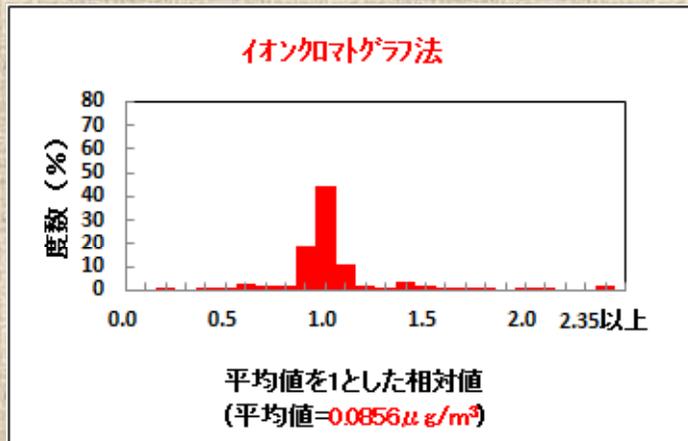
精度：1と3

1.イオンクロマトグラフ法と3.ICP発光分光分析法では、平均値は違いがみられない  
しかし、室間精度はICP発光分光分析法の方がよい

# 分析方法に関する解析 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

## ○分析方法(マグネシウムイオン)



# 分析方法に関する解析 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

例：カルシウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	空間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	112	0.170	0.0178	10.5
2. フレーム原子吸光法	15	0.178	0.0192	10.8
3. ICP発光分光分析法	62	0.176	0.0150	8.5
4. その他 ICP質量分析法	2	0.166	-	-

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

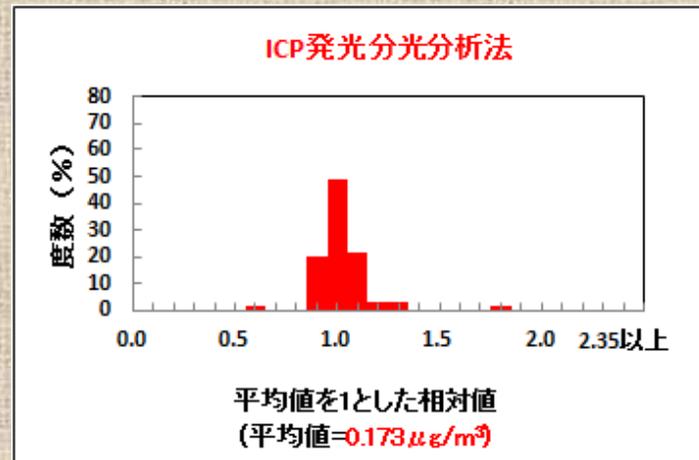
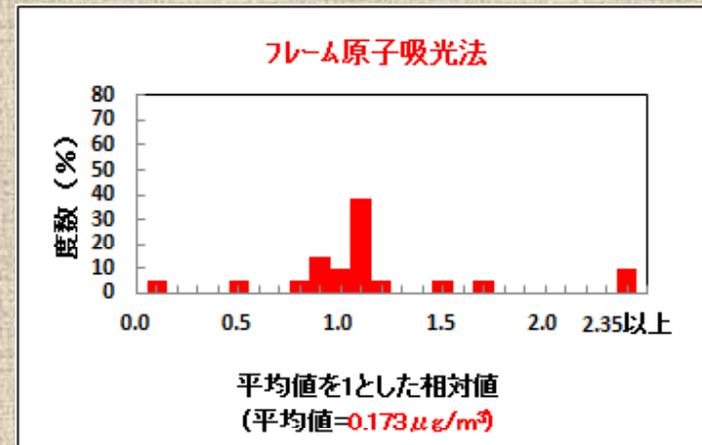
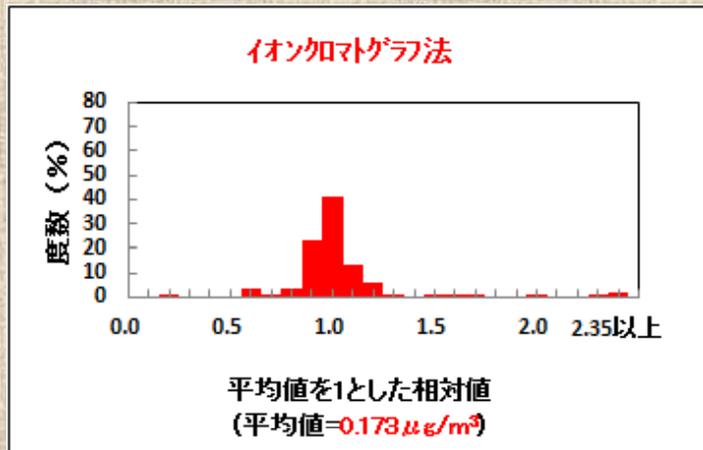
平均値：1と3

1.イオンクロマトグラフ法と3.ICP発光分光分析法では、空間精度は違いがみられないしかし、平均値はICP発光分光分析法の方が高い

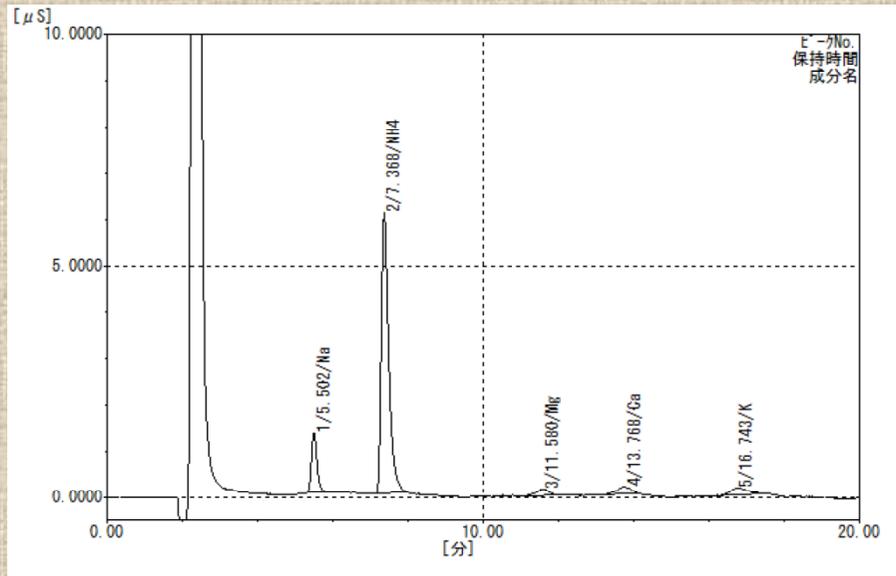
# 分析方法に関する解析 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

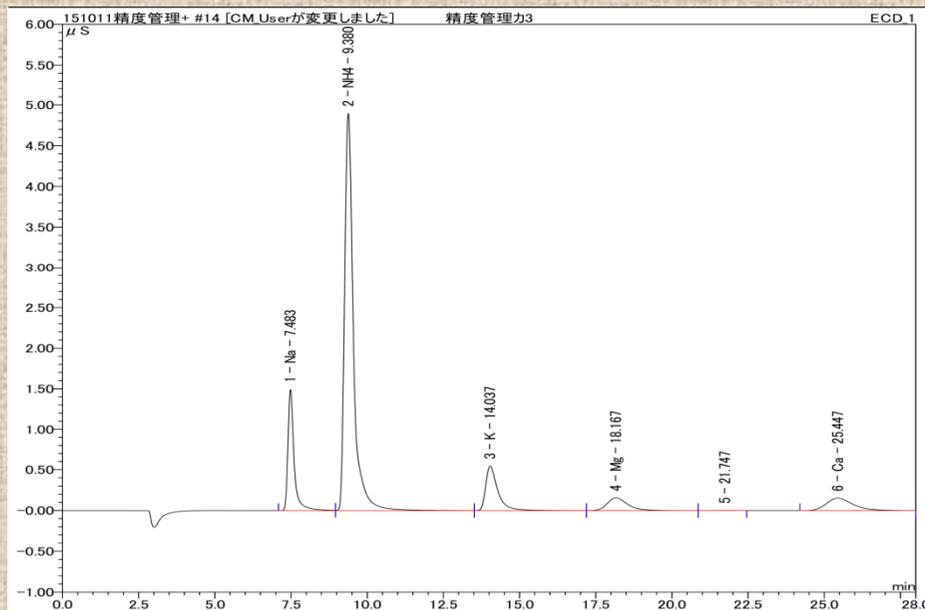
## ○分析方法(カルシウムイオン)



# クロマトグラム等の例1



適切でない例  
ベースラインが不安定  
ピーク形状が不良

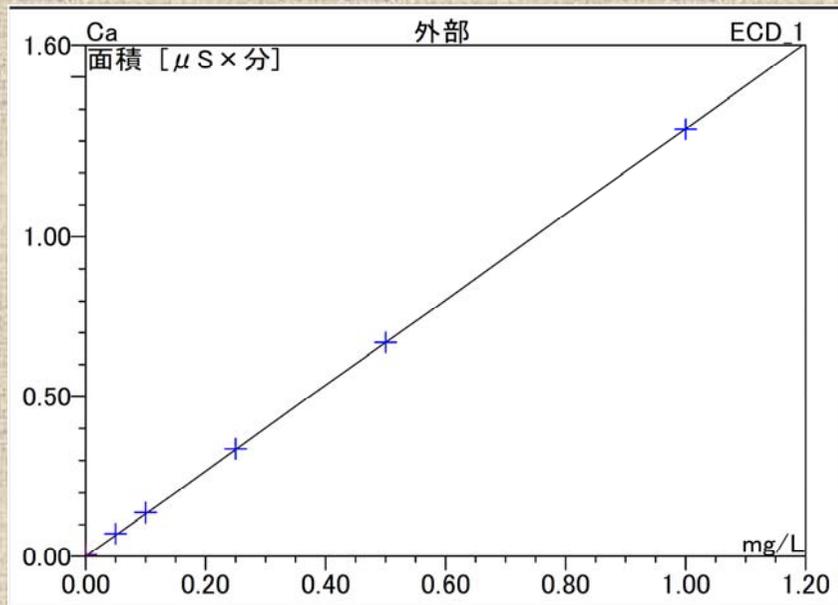


適切な例  
ベースラインが安定  
ピーク形状が良好

## クロマトグラム等の例2

適切な例

(例:カルシウムイオン)



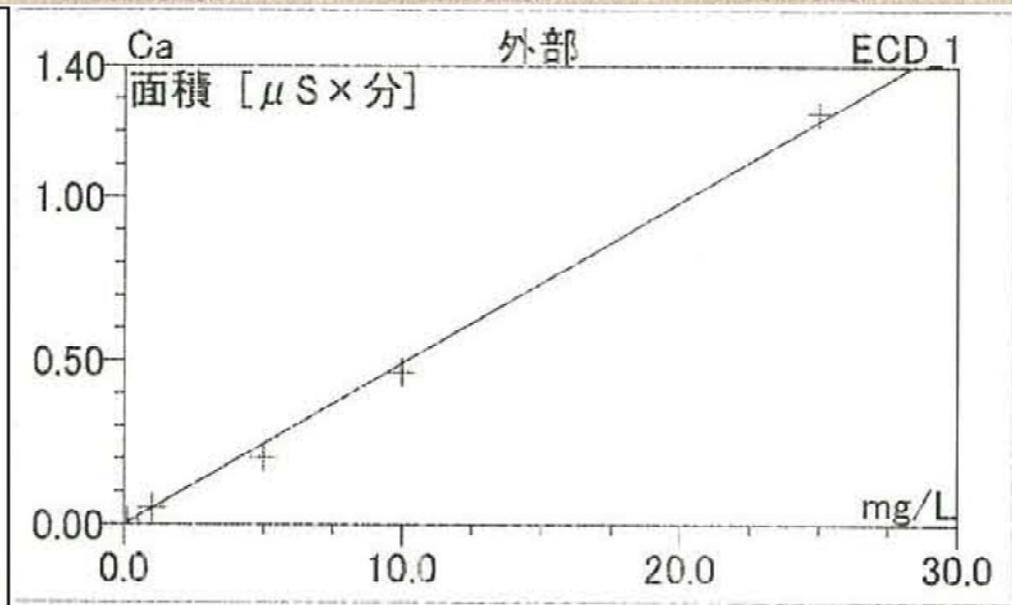
濃度範囲、直線性とも良好

(精度管理試料の測定結果:

0.175, 0.175, 0.175  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、  
室内測定精度も良好)

適切でない例

(例:カルシウムイオン)



濃度範囲、直線性とも不適

(精度管理試料の測定結果:

0.338, 0.43, 0.28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、  
室内測定精度が大きい)

## 代表的な分析実施上の留意点等 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

マグネシウムイオン、カルシウムイオンの分析について

○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)

○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用
- ・ガラス器具を使用しない、酸洗浄して用いる。

○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

○低濃度成分については、注入量を増やす

○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

精度管理上の留意点

- 既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。

## Ⅱ. 模擬大気試料2 (捕集管吸着物試料) (アルデヒド類分析)

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド

# 分析方法別回答数

## (ホルムアルデヒド)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	187	0	8	5	13
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	3	0	0	0	0
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	3	0	0	1	1
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	0	0	0	0
5. その他	0	-	-	-	-
合計	196	0	8	6	14

## (アセトアルデヒド)

分析方法	回答数	棄却された回答数			計
		ND等	Grubbs		
			小さい値	大きな値	
1. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	178	0	4	9	13
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	8	0	0	0	0
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	4	0	0	1	1
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	0	0	0	0
5. その他	0	-	-	-	-
合計	193	0	4	10	14

## 外れ値の原因

### ホルムアルデヒド

- ・外れ値等 14回答
- 計算間違い 7回答
- 標準液又はHPLCの条件が不適切 3回答
- 不明(汚染を含む) 4回答

### アセトアルデヒド

- ・外れ値等 14回答
- 計算間違い 6回答
- 共存物質とのピーク分離が不十分 2回答
- 汚染 2回答
- 不適切な検量線 1回答
- 不明 3回答

## 分析方法別の解析

(ホルムアルデヒド)

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	174	4.41	0.288	6.5
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	3	4.83	0.382	7.9
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	2	5.20	—	—
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	4.33	0.337	7.8
5. その他	0	—	—	—

(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り（平均値の差）は以下の水準間に認められる

（危険率5%）。

平均値：1と2

## 分析方法別の解析

(アセトアルデヒド)

分析方法	回答数	平均値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	室間精度	
			S. D. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	CV %
1. 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC)	165	2.92	0.303	10.4
2. ガスクロマトグラフ法 (GC/FTD)	8	2.91	0.942	32.3
3. ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS)	3	3.15	0.785	24.9
4. 高速液体クロマトグラフ質量分析法 (HPLC/MS)	3	2.75	0.314	11.4
5. その他	0	-	-	-

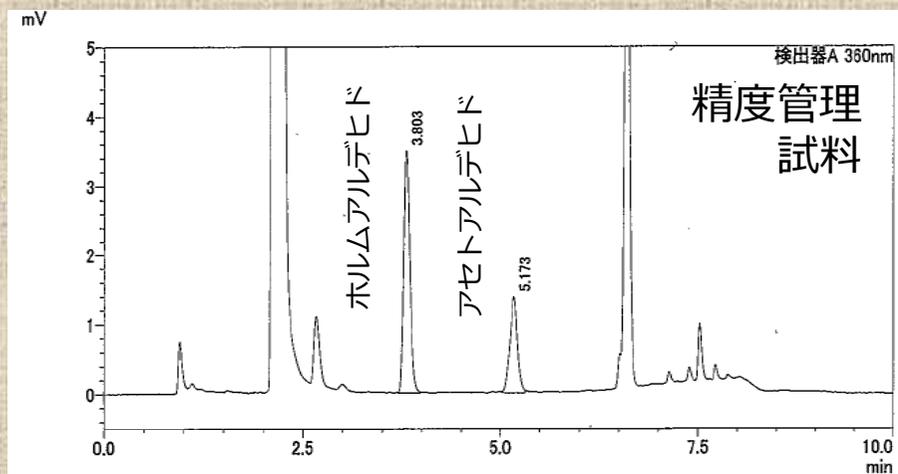
(注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

(危険率5%)

精度 : 1と2、1と3

# クロマトグラム等の例1

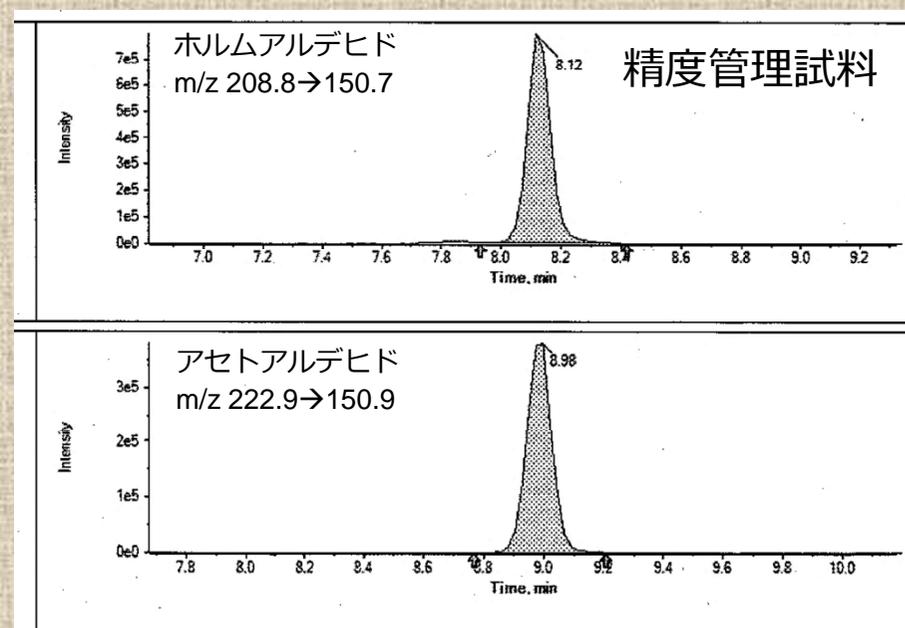
## 良い例(HPLC)



カラム : ODS (4.6mm×150mm, 5 $\mu$ m)  
移動相 : A(アセトニトリル), B(水)  
グラジエント : A/B=45/55→50/50→85/15  
流速 : 1.0mL/分

- ピークの形状が良いこと(リーディング、テールがない)
- ピーク分離が良いこと
- 妨害ピークがないこと
- S/N比がよいこと

## 良い例(HPLC/MS/MS)

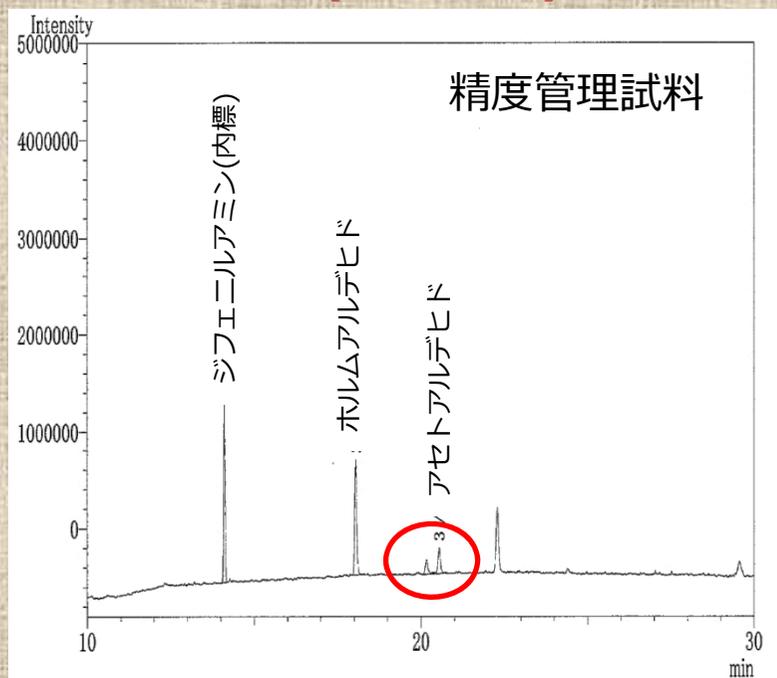


カラム : ODS (2.1mm×150mm, 3 $\mu$ m)  
移動相 : A(アセトニトリル), B(水)  
グラジエント : A/B=5/95→60/40→80/20  
流速 : 0.2mL/分

(注)ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドはそれぞれのDNPH体をいう。以後のスライドでも同様。

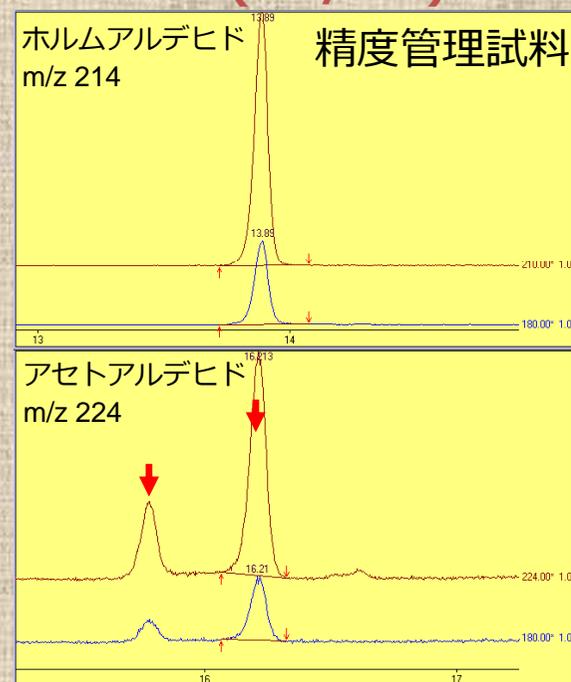
## クロマトグラム等の例2

### 良い例(GC/FTD)



カラム : HP1 (0.53mm×30m, 0.88μm)  
昇温条件 : 60°C(5分) - 20°C/分 - 200°C - 3°C/分 - 250°C(10分)  
注入量 : 1μL、注入口温度 : 250°C(スプリット)

### 良い例(GC/MS)

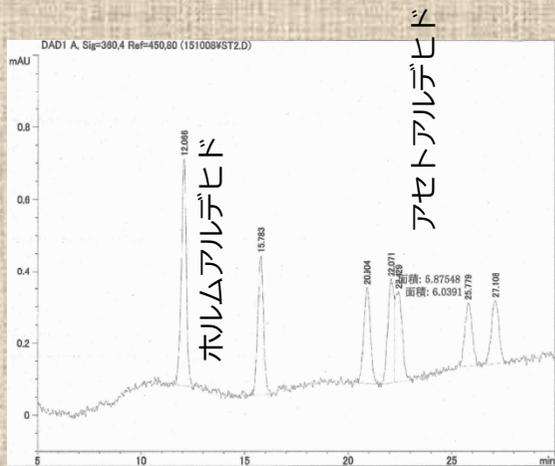


カラム : TCIcons DNPH (0.25mm×25m, 0.25μm)  
昇温条件 : 50°C(2分) - 24°C/分 - 194°C - 3°C/分 - 220°C - 20°C/分 - 250°C(4分)  
注入量 : 1μL、注入口温度 : 250°C(スプリットレス)

- ピークの形状が良いこと(リーディング、テーリングがない)
- ピーク分離が良いこと(アセトアルデヒドの2つの幾何異性体)
- 妨害ピークがないこと
- S/N比がよいこと

## クロマトグラム等の例3

### バックグラウンドが高い、ベースラインが上昇(HPLC)

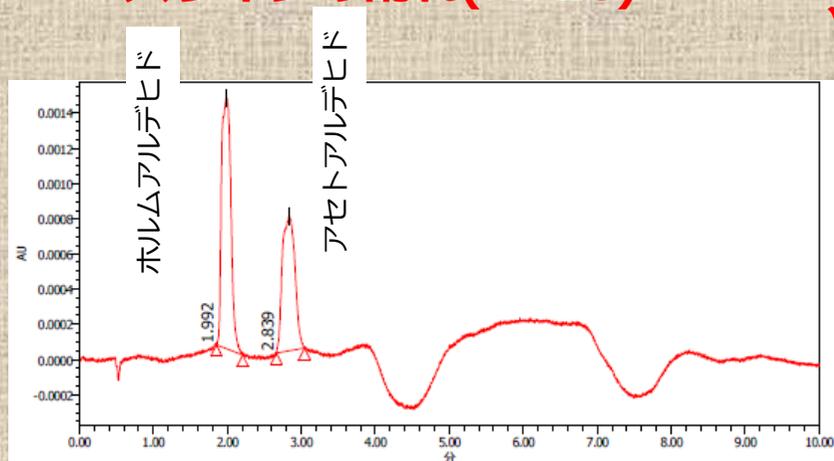


- ✓ 十分な感度を得られるよう装置を調整する。
- ✓ 溶媒の汚染を確認する

ホルムアルデヒド外れ値(Grubbs小)  
標準試料(20ng/mL)

カラム : ODS (4.6mm×250mm, 5μm)  
移動相 : ワコーシルDNPH溶離液A, B  
グラジエント : A/B=90/10→10/90  
流速 : 0.6mL/分

### ベースラインの乱れ(HPLC)



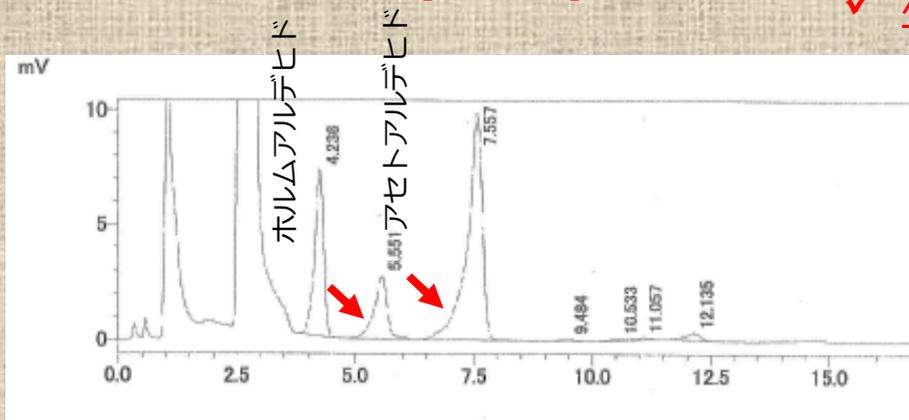
- ✓ カラム内径が大きく、長さが比較的短い。  
適切なサイズのカラムを使用する

ホルムアルデヒド外れ値(Grubbs小)  
標準試料(100ng/L)

カラム : ODS (30mm×100mm, 1.7μm)  
移動相 : A(アセトニトリル), B(水)  
グラジエント : A/B=45/55→80/20  
流速 : 0.8mL/分

## クロマトグラム等の例4

### リーディングする(HPLC)



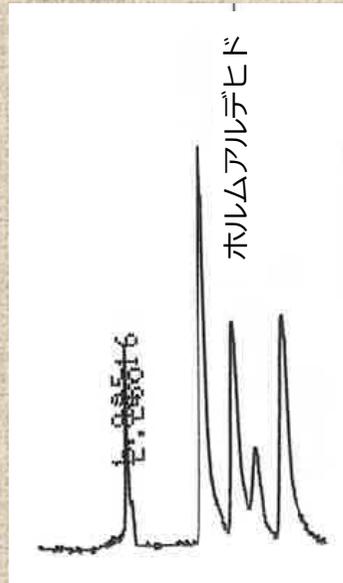
✓ 移動相の組成を見直すか、注入量を減らす

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド外れ値  
(Grubbs大)

精度管理試料

カラム : ODS (4.6mm×150mm, ? $\mu$ m)  
移動相 : アセトニトリル/水(43:57)  
グラジエント : なし  
流速 : 1.0mL/分、注入量 : 20 $\mu$ L

### テーリングする(HPLC)



✓ カラムの選択が適切か検討する

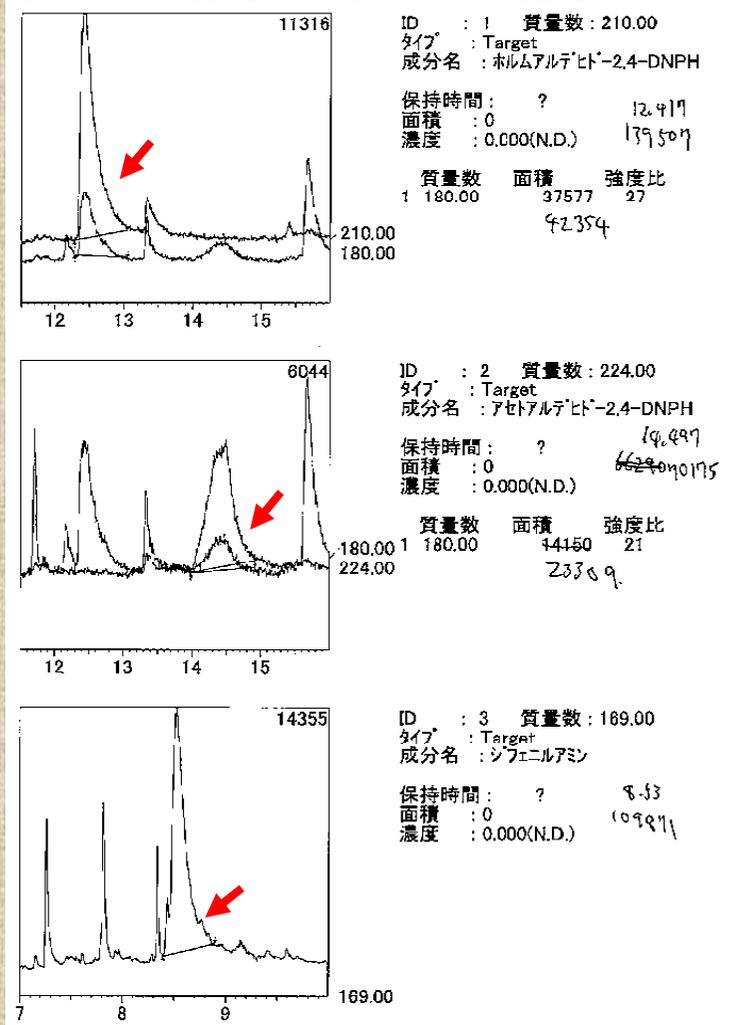
ホルムアルデヒド外れ値(Grubbs小)

精度管理試料

カラム : RP Amide C16 (4.6mm×250mm, ? $\mu$ m)  
移動相 : アセトニトリル/水(60:40)  
グラジエント : なし  
流速 : 1.0mL/分

# クロマトグラム等の例5

## ノイズが多い、テーリングする(GC/MS)



✓ 注入口、カラムのメンテナンス、交換を行う

外れ値ではない

精度管理試料

カラム : DB5 (0.25mm×30m, 0.25μm)

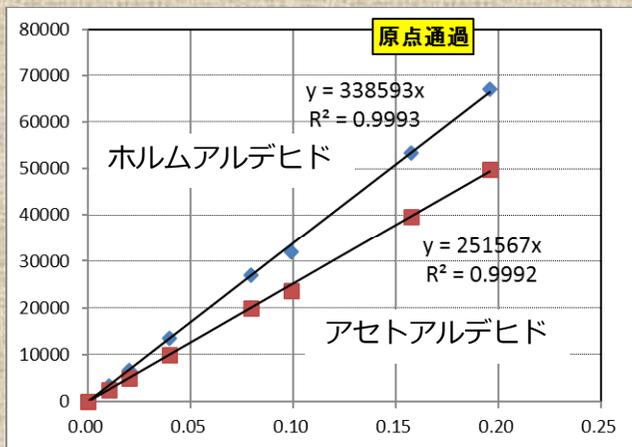
昇温条件 : 50°C(1分) - 24°C/分 - 194°C - 3°C/分 - 250°C (1分)

注入量 : 1μL、注入口温度 : 250°C (スプリットレス)

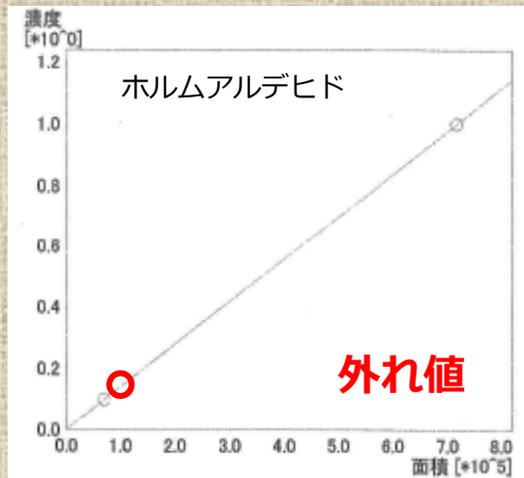
# クロマトグラム等の例6

## 検量線の例

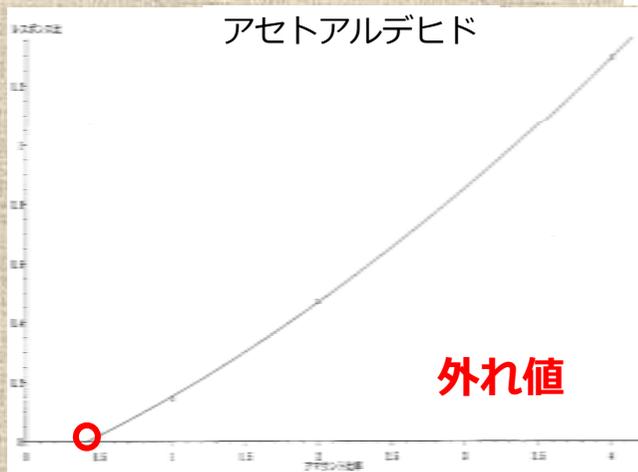
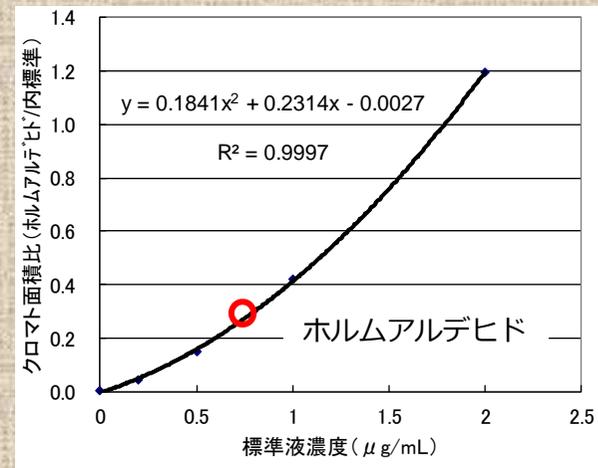
濃度点数、間隔、直線性が適当



濃度点数が少ない(2点)

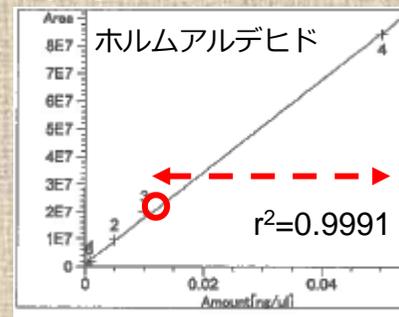


検量線が2次曲線



検量線の下端  
付近で定量

濃度間隔の設定が不適當



検量線は濃度点数を多く、間隔を適当に設定し、設定範囲内で定量する(外挿しない)

## 代表的な分析実施上の留意点等 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)

### ○溶出速度について

- ・一定速度で溶出する

### ○コンタミ防止について

- ・熱処理による洗浄
- ・アセトニトリルによる使用器具の洗浄
- ・アセトニトリルの用事開封

### ○迅速な分析

- ・試料受領から抽出までの時間をおかない
- ・抽出後速やかに分析を実施

## Ⅲ. 底質試料 (フタル酸エステル類分析)

1. 詳細項目
2. 参照項目
3. クロマトグラム等の例
4. 代表的な分析上の留意点

# 1. 詳細項目

# 分析方法別回答数

(フタル酸ジ-n-ブチル)

分析方法			回答数	棄却された回答数			
抽出方法 (注1)	クリーンアップの方法 (注2)	測定方法 (注3)		ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	2	0	0	0	0
	2. 溶媒抽出 による処理	ガスクロマト	16	0	0	1	1
	3. その他の処理	質量分析法	2	0	0	0	0
	4. 行わない		2	0	0	1	1
合計			22	0	0	2	2

(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル)

分析方法			回答数	棄却された回答数(注4)			
抽出方法 (注1)	クリーンアップの方法 (注2)	測定方法 (注3)		ND等	Grubbs		計
					小さな値	大きな値	
アセトニトリル による抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマト	3	0	0 (1)	0	0 (1)
	2. 溶媒抽出 による処理	ガスクロマト	18	0	0	0 (3)	0 (3)
	3. その他の処理	質量分析法	2	0	0	0	0
	4. 行わない		2	0	0 (1)	0	0 (1)
合計			25	0	0	0	0

(注1)抽出方法については、すべて「アセトニトリルによる抽出(振とう/超音波)」であり、他の方法はなかった。

(注2)クリーンアップの方法については、「溶媒抽出による処理(ヘキサンによる抽出と含水フッ化リン酸による処理)」が多かった。「3. その他の処理」としては、「1. GPC」後に「2. 含水フッ化リン酸」の操作等であった。

(注3)測定方法については、すべて「ガスクロマト質量分析法(GC/MS)」であり、他の方法はなかった。

(注4)Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラムから判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を ( ) として示す。

# 分析方法別回答数

## (フタル酸ジシクロヘキシル)

分析方法			回答数	棄却された回答数			計
抽出方法 (注1)	クリーンアップの方法 (注2)	測定方法 (注3)		ND等	Grubbs		
					小さな値	大きな値	
アセトニトリルによる抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマトグラフ質量分析法	2	1	0	0	1
	2. 溶媒抽出による処理		13	9	0	0	9
	3. その他の処理		2	1	0	0	1
	4. 行わない		1	1	0	0	1
合計			18	12	0	0	12

## (フタル酸ブチルベンジル)

分析方法			回答数	棄却された回答数(注4)			計
抽出方法 (注1)	クリーンアップの方法 (注2)	測定方法 (注3)		ND等	Grubbs		
					小さな値	大きな値	
アセトニトリルによる抽出	1. GPCによる処理	ガスクロマトグラフ質量分析法	3	0	0	1	1
	2. 溶媒抽出による処理		15	2	0	0	2
	3. その他の処理		2	0	0	0(2)	0(2)
	4. 行わない		1	0	0	0(1)	0(1)
合計			21	2	0	1	3

(注1)抽出方法については、すべて「アセトニトリルによる抽出(振とう/超音波)」であり、他の方法はなかった。

(注2)クリーンアップの方法については、「溶媒抽出による処理(ヘキサンによる抽出とフロッジングによる処理)」が多かった。「3. その他の処理」としては、「1. GPC」後に「2. 含水フロッジング」の操作等であった。

(注3)測定方法については、すべて「ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)」であり、他の方法はなかった。

(注4)Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラムから判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を( )として示す。

## まとめ1

### ○前処理方法について

参加機関が実施した抽出方法については、すべてがアセトニトリルを用いた振とうと超音波による抽出であり、各機関での違いはなかった。

クリーンアップ方法としては、アセトニトリル抽出液の液/液分配によるヘキサンへの転溶、GPC、フロリジルカラムクリーンアップがあり、27の回答数のうち2回答を除きこれらのいずれかの方法、または組み合わせてクリーンアップを実施していた。各クリーンアップ方法と分析結果との関係を調べたが、両者の間に関連を認めることができなかった。

各機関が定量に用いた底質試料のフタル酸ジ-n-ブチル及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルのクロマトグラムからは、夾雑ピークがピーク面積積分に干渉した様子は観察されなかった。大部分の回答で実施したフロリジルカラムクロマトグラフでは、アセトニトリル抽出液を液/液分配して、カラムに負荷する抽出液からアセトニトリルを除去する操作が分析精度に影響する。報告されたサロゲートの回収率は、ほぼ6割を超えていたことから、アセトニトリル除去操作を含めてフロリジルカラムクロマトは適正に実施されたと推察される。これらのことは、クリーンアップ方法と測定結果の関係性が認められなかったこと整合性がある。

## まとめ2

### ○定量方法について

回答の多く(19回答)は、測定対象物質のd体をサロゲートとして定量していた。定量方法と報告濃度との間に関係性は認められなかった。

一般に、農薬等の半揮発性物質のGC分析では、測定対象物質の物性とGC注入口・カラムの不活性度により検量線が下に凸の二次の関係を示すことが知られている。報告されたフタル酸エステル類の濃度とピーク面積との間の一部で、同様の関係が認められた。また、検量線作成用標準試料測定データセットからは、フタル酸エステル類のd体のレスポンスが、ネイティブのフタル酸エステル類の濃度が高くなるにつれて増加する傾向があったのに対して、シリンジスパイクとして使用されていた多環芳香族炭化水素類のd体又は<sup>13</sup>Cラベル有機塩素農薬のレスポンスは、ネイティブのフタル酸エステル類の濃度と無関係だった。これらのことから、本測定の確度を確保するには、サロゲート物質を使った補正、あるいは検量線濃度範囲を狭くすることが有効だったと推察されるが、こうした効果は、回答数が限られていた(少なかった)ため確認できなかった。

## 2. 参照項目

## 空間精度等(参照項目)

分析項目	棄却	回答数	平均値 ( $\mu$ g/kg)	空間精度		最小値 ( $\mu$ g/kg)	最大値 ( $\mu$ g/kg)	中央値 ( $\mu$ g/kg)
				S. D. ( $\mu$ g/kg)	CV %			
フタル酸ジエチル	前	11	36.3	49.9	138	11.5	139	13.6
	後	11	36.3	49.9	138	11.5	139	13.6
*(参考)	後	8	13.1	0.901	6.9	11.5	14.0	13.3
フタル酸ジプロピル	前	1	1.30	-	-	-	-	-
フタル酸ジイソブチル	前	8	28.7	35.3	123	9.92	113	13.4
	後	6	12.9	2.22	17.1	9.92	16.5	12.4
フタル酸ジ-n-ペンチル	前	1	0.239	-	-	-	-	-
フタル酸ジ-n-ヘキシル	前	1	7.44	-	-	-	-	-

(注)「棄却前」には統計的外れ値は含むが、結果が「ND等」で示されているものは含まない。

\*(参考)フタル酸ジエチルについては、Grubbsの検定では外れ値とならなかったが、ヒストグラムから判断して離れた分析結果があり、これらを外れ値扱いにした場合の結果を示す(フタル酸ジエチルは大きく離れた高値があり、空間精度CV、平均値とも小さくなった)。

回答数は分析対象項目により異なっている(8~13回答)

いずれの項目とも、回答数は少ない



十分な統計学的な解析を行うに足る回答数が確保できたとはいいがたい  
(各機関において原因等を検討されることが望まれる。)

### 3. クロマトグラム等の例

# 添付書類の例1-1

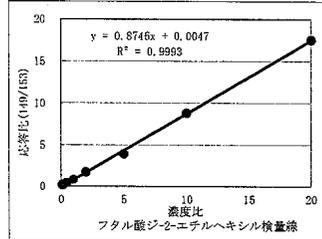
分析結果

試料名: 環境省統一精度管理試料(3底質試料: フタル酸エステル類)  
 検査項目: フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

検量線用標準液

濃度 (mg/L)	濃度比	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(Area)			フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3,4,5,6-d4(Area)			応答比	面積比
		定量(149)	確認(167)	167/149	定量(153)	定量(212)	149/153		
2	20	111724638	111723424	1.00	6365883	49749273	17.5505	0.1465	
1	10	44811693	44672347	1.00	5075428	44963303	8.8291	0.1129	
0.5	5	20018515	19972228	1.00	5036580	42296549	3.9746	0.1191	
0.2	2	8979718	9055888	1.01	4999552	43300967	1.7961	0.1155	
0.1	1	5375329	5375329	1.00	6184280	55913171	0.8692	0.1106	
0.05	0.5	1633229	1628519	1.00	3202751	42474650	0.5099	0.0754	
0.02	0.2	1058153	1055461	1.00	4303102	58270969	0.2459	0.0738	
0.01	0.1	886079	880932	0.99	4545726	49638881	0.1949	0.0916	

注) サロゲート内標準物質濃度(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3,4,5,6-d4): 100ng/mL 平均 0.1055  
 シンジスベイク内標準物質濃度(フルオランテン-d10): 100ng/mL



フタル酸ジ-2-エチルヘキシル測定用試料

試料名	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(Area)			フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3,4,5,6-d4(Area)			フルオランテン-d10 (Area)			試験液		
	定量(149)	確認(167)	167/149	定量(153)	定量(212)	149/153	153/212	濃度比	濃度	サロゲート回収率		
空試験用試料1	2340413	2333451	1.00	3746990	49724943	0.625	0.0754	0.709	0.0709	71		
空試験用試料2	3154251	3171332	1.01	3648396	48389943	0.865	0.0754	0.983	0.0983	71		
試料1	28425708	28363686	1.00	6213305	56448333	4.575	0.1101	5.226	0.5226	104		
試料2	33674791	33611239	1.00	7476210	59409221	4.504	0.1258	5.145	0.5145	119		

注) サロゲート内標準物質濃度(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-3,4,5,6-d4): 100ng/mL  
 シンジスベイク内標準物質濃度(フルオランテン-d10): 100ng/mL

乾燥減量測定用試料

	分取した試料量(g)	乾燥した試料量(g)	乾燥減量率(%)
乾燥減量測定用試料①	2.92484	2.85773	2.294
乾燥減量測定用試料②	3.00048	2.93319	2.243
		平均(%)	2.269

操作ブランク試験液からの検出量(平均値ng)  
 $(0.0709 + 0.0983) / 2 = 0.0846$  (ng)

ブランク補正後の試験液の検出量(ng)  
 試料1:  $0.5226 - 0.0846 = 0.4380$  (ng)  
 試料2:  $0.5145 - 0.0846 = 0.4299$  (ng)

試料濃度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) = 検出量(ng) \* 試験液量(mL) / 注入量( $\mu\text{L}$ ) \* (60/15) / 試料量(g) \* 1000  
 乾燥試料の濃度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) = 試料濃度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) \* 100 / (100 - 乾燥減量率(%))  
 試料1:  $0.4380 * (1/1) * (60/15) / 2.0089 * 100 / (100 - 2.269) * 1000 = 892.4$  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )  
 試料2:  $0.4299 * (1/1) * (60/15) / 2.0146 * 100 / (100 - 2.269) * 1000 = 873.4$  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

結果

	採取した試料量(g)	試料濃度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	乾燥試料の濃度( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
試料1	2.0089	872.1	892.3
試料2	2.0146	853.6	873.4

## 適切な添付書類の例 I の1

別添: クロマトグラム

検量線(0.01~2.0ppm)8段階

底質試料 1, 2

空試験用試料 1, 2

標準液の測定値及び検量線

空試験用試料 1, 2

底質試料 1, 2 の測定値

濃度計算式

最終濃度

# 添付書類の例1-2

## Peak Integration Report

Friday, October 23, 2015, 14:18:42

**Data File:** 93  
**Original Data Path:** C:\Xcalibur\Data\Miyasaka\_DATA\151016  
**Current Data Path:** C:\Xcalibur\Data\Miyasaka\_DATA\151016  
**Instrument Method:** C:\Xcalibur\data\Miyasaka\_DATA\151016\ISM-s-futaru150917\_db5  
**Processing Method:** C:\Xcalibur\data\Miyasaka\_DATA\151016\151016\_futaru  
**Comments:**  
**Sample Name:** 2-sample\_2g  
**Calibration File:** N/A  
**Operator:**  
**Sample Type:** Unknown  
**Sample ID:** 1  
**Dilution Factor:** 1.00  
**Sample Volume(μl):** 0.00

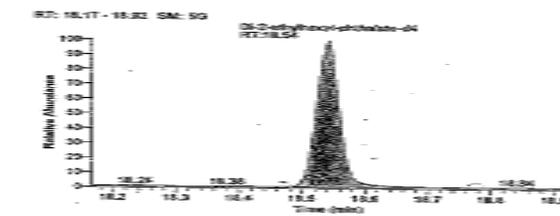
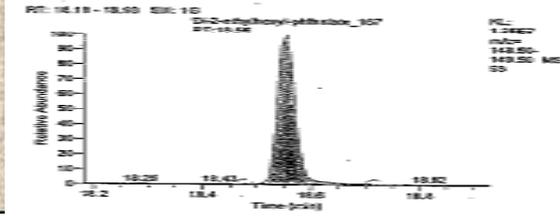
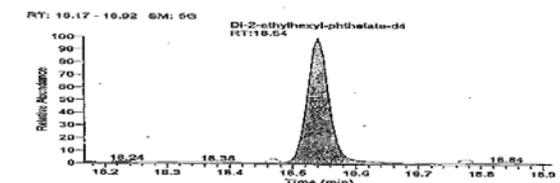
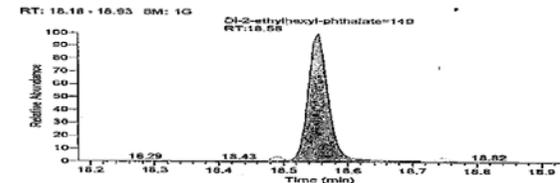
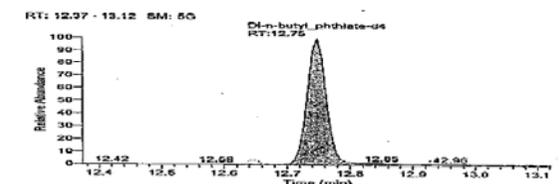
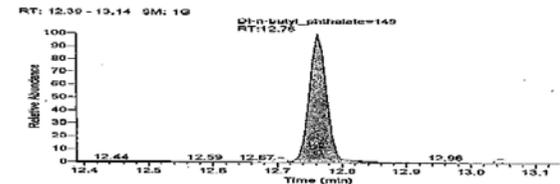
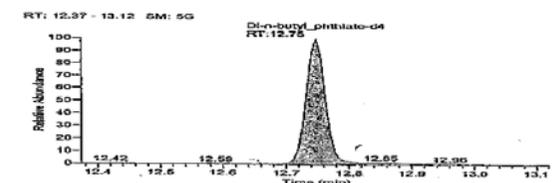
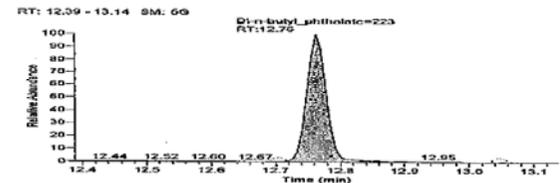
**Acquisition Date:** 10/20/15  
**04:32:44 PM**

適切な添付書類の例 I の2

底質試料 1

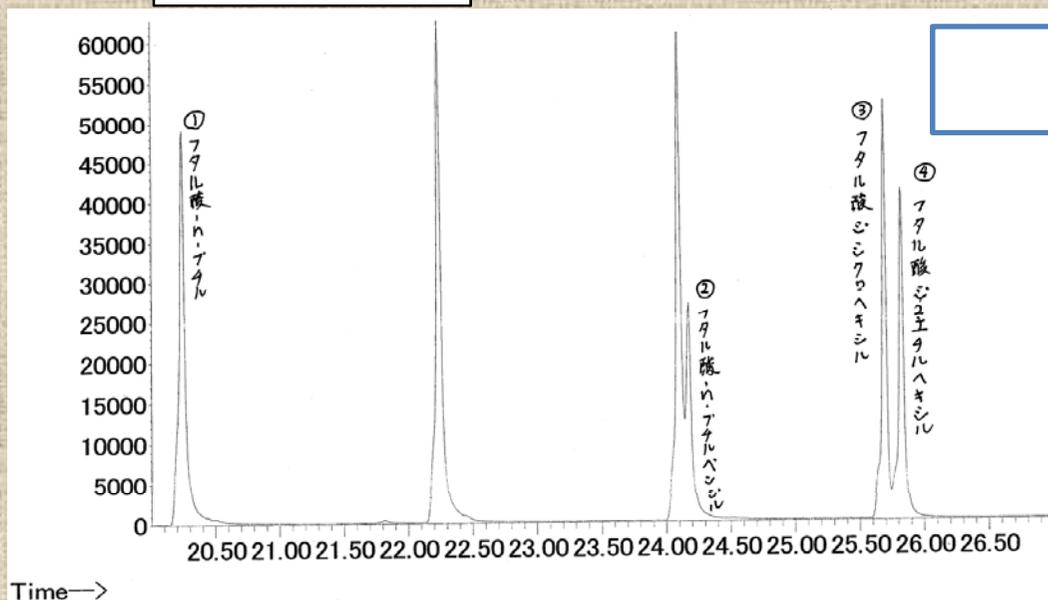
**Vial:** 152  
**Injection Volume(μl):** 1.00  
**Sample Weight:** 0.00

Quan Peak Table								
Component Name	RT	Area	ISTD Area	Area Ratio	Spec. Amt	Calc. Amt	Units	
Di-n-butyl_phthalate-d4	12.75	15124012	N/A	N/A	100.000	N/A	ppb	
Di-n-butyl_phthalate=223	12.70	47855908	15124012	3.164	0.000	254.456	ppb	
Di-n-butyl_phthalate=149	12.76	47855912	15124012	3.164	0.000	254.155	ppb	
fluoranthene-d10	13.85	56448333	N/A	N/A	100.000	N/A	ppb	
Di-2-ethylhexyl-phthalate-d4	18.54	6213305	N/A	N/A	100.000	N/A	ppb	
Di-2-ethylhexyl-phthalate=149	18.56	28425708	6213305	4.575	0.000	522.582	ppb	
Di-2-ethylhexyl-phthalate_167	18.56	28363686	6213305	4.565	0.000	521.817	ppb	



# 添付書類の例2

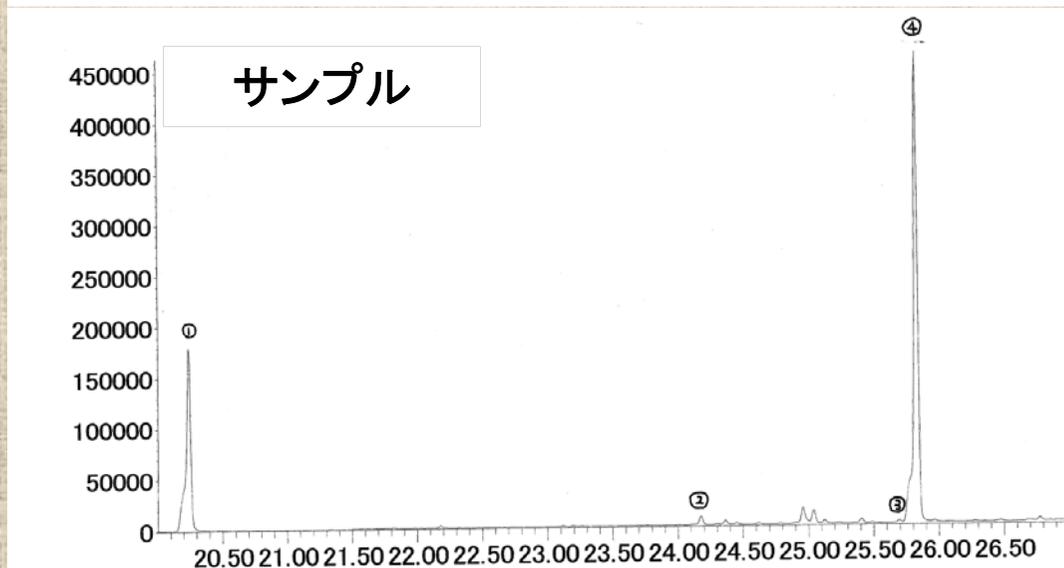
STD 0.5ppm



不適切な添付書類の例

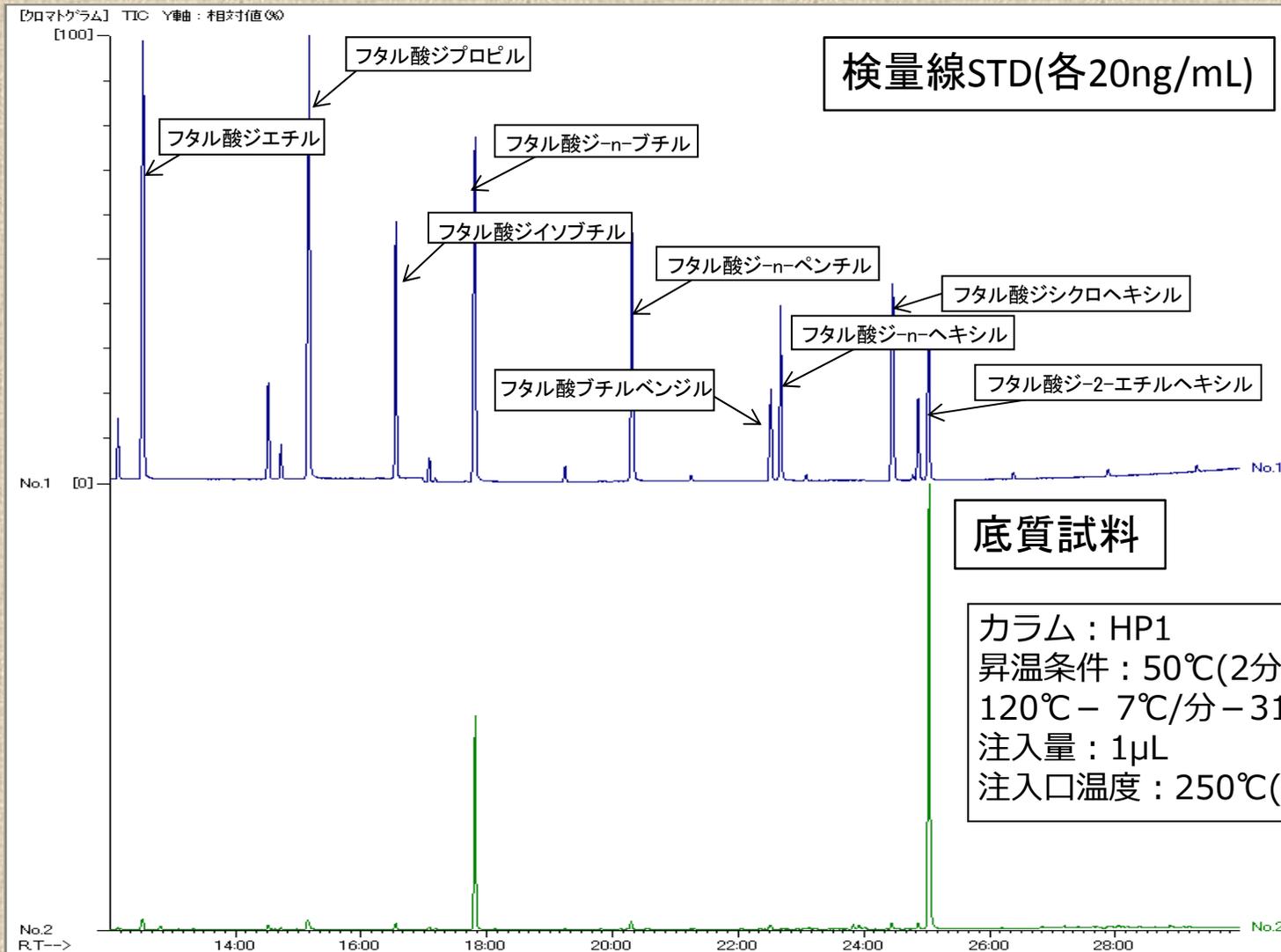
添付書類不足  
検量線不明  
計算式不明  
フローシート不明  
ピーク関連情報  
(保持時間、エリ  
ア、m/z等)不明

サンプル



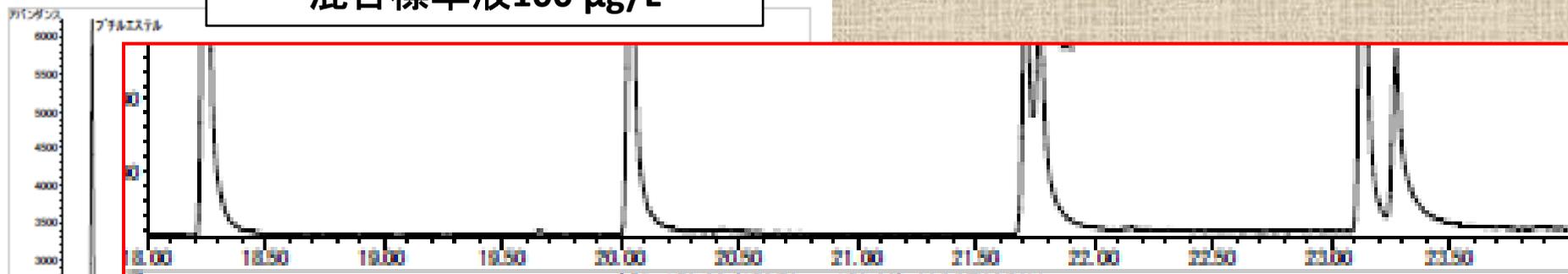
# クロマトグラム等の例1

## 良い例(フタル酸エステル類(TIC))

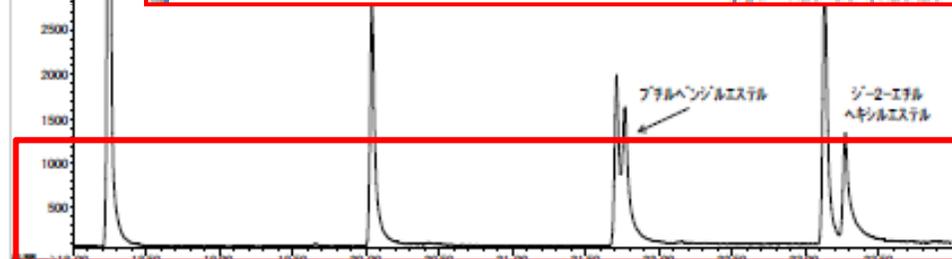


# クロマトグラム等の例2

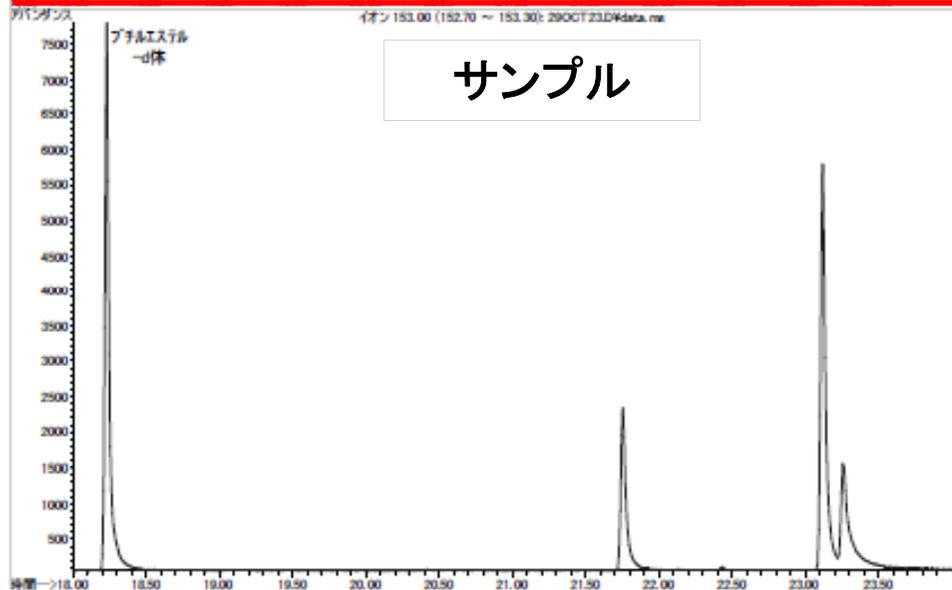
混合標準液100  $\mu\text{g/L}$



テーリングに注意



サンプル



## 4. 代表的な分析上の留意点

## 代表的な分析実施上の留意点等

### コンタミ防止(ブランクの低減化)

- ・使用器具について

  - 焼出し洗浄、溶媒による洗浄

  - 試料バイアル瓶, シリンジ洗浄瓶の中蓋には加熱アルミホイルを使用  
ガラス器具の保管方法(場所、アルミニウムホイル等でカバー)に注意

- ・試薬について

  - グレードに気を付け、未開封、又は、開封直後のものを使用

  - 塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムの加熱焼出し

  - フロリジルカラム作成時に0.5%アセトニトリル-ヘキサン溶液での洗浄  
溶媒抽出に用いる水はあらかじめヘキサン抽出したものを使用

- ・雰囲気

  - 手のこまめな手洗い

  - プラスチック製品に触れない配慮

  - 実験台の清掃